



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 24 515 A 1

51 Int. Cl. 7:  
C 22 C 38/26  
C 22 C 33/02  
B 22 F 9/08  
C 21 D 1/02

21 Aktenzeichen: 199 24 515.0  
22 Anmeldetag: 28. 5. 1999  
43 Offenlegungstag: 30. 11. 2000

DE 199 24 515 A 1

71 Anmelder:  
Edelstahl Witten-Krefeld GmbH, 58452 Witten, DE  
74 Vertreter:  
COHAUSZ & FLORACK, 40472 Düsseldorf

72 Erfinder:  
Ernst, Claudia, Dipl.-Ing., 58456 Witten, DE; Schüler,  
Volker, Dipl.-Ing., 47804 Krefeld, DE; Gehricke,  
Bernd Milo, Dipl.-Ing., 45665 Recklinghausen, DE;  
Schruff, Ingolf, Dipl.-Ing., 47802 Krefeld, DE

56 Entgegenhaltungen:  
DE 22 04 886 A1  
US 48 80 481  
EP 07 10 731 A2  
EP 06 38 658 A1  
EP 04 33 264 A2

GB-Z.: "Iron Steel Eng." Nov. 1988, S. 25-29;  
DE-Z.: "Int. J. Powder Metallurgy" 33(1997)3,  
S. 21-29;  
ibrd. 29(1993)4, S. 321-329;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Sprühkompaktierter Stahl, Verfahren zu seiner Herstellung und Verbundwerkstoff

57 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stahl mit hoher Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, welcher durch Sprühkompaktieren hergestellt ist und folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-%): C: 0,5-2,5%, Si:  $\leq 1,0\%$ , Mn:  $\leq 1,0\%$ , P:  $\leq 0,03\%$ , S:  $\leq 0,03\%$ , Cr: 12,0-20,0%, Mo: 0,1-2,0%, V: 0,1-6,0%, Nb: 0,1-3,0%, W: 0,1-2,0%, N: 0,01-0,5%, O<sub>2</sub>:  $\leq 0,005\%$ , gegebenenfalls weitere Legierungsbestandteile und als Rest Eisen und übliche Verunreinigungen. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Stahls.

DE 199 24 515 A 1

Die Erfindung betrifft einen Stahl mit hoher Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, welcher durch Sprühkompaktieren hergestellt ist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Stahls und einen Verbundwerkstoff, welcher unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Stahls hergestellt ist.

Beim Sprühkompaktieren von Stahl wird in einem Gaszerstäuber eine Stahlschmelze in einem Schutzgasstrom in kugelförmige Tropfen zerstäubt. Durch das Gas werden die Metalltropfen schnell auf eine Temperatur abgekühlt, die zwischen Liquidus und Solidus liegt, häufig sogar unter Solidus. Die derart abgekühlten, sich mit hoher Geschwindigkeit bewegenden und eine feste oder teigige Konsistenz besitzenden Tropfen kompaktieren aufgrund der ihnen eigenen kinetischen Energie auf einem Substrat zu einem dichten Materialverbund. Über die schnelle Erstarrung aus der flüssigen Phase kann dabei der Aufbau des Gefüges des gesprühten Blocks direkt beeinflusst werden. Im einzelnen ist das Sprühkompaktieren in den Aufsätzen "Near net-shape casting through metal spray deposition - The Ospray process", Otto H. Metelmann et al., Iron and Steel Engineer, November 1988, S. 25-29, oder "The Osprey Process: Principles and Applications", A. G. Leatham et al., The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 29, No. 4, S. 321-329, beschrieben.

Das Sprühkompaktieren ermöglicht im Unterschied zum Gießen die Herstellung seigerungs- und porenfreier Produkte, die eine homogene Struktur und eine hohe Dichte aufweisen. Dabei können bei höherer Flexibilität hinsichtlich der Form und weniger Verfahrensschritten ähnliche Produkteigenschaften wie bei der pulvermetallurgischen Herstellung derartiger Produkte erzielt werden.

Für Anwendungen, die eine hohe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit erfordern, ist eine große Zahl von Stählen bekannt. So sind in der Stahl-Eisen-Liste für diesen Zweck beispielsweise die Stähle 1.2083 (X40Cr13), 1.2285(X230Cr12-4), 1.2314(X47CrMo15), 1.2316(X36CrMo17), 1.2361(X91CrMoV18) und 1.4125(X105CrMoV18) genannt. Diese Stähle werden üblicherweise schmelzmetallurgisch im Elektrolichtbogenofen hergestellt. Bei gesteigerten Anforderungen an die Reinheit und den Seigerungsgrad müssen die Stähle zusätzlich mittels eines geeigneten Verfahrens umgeschmolzen werden.

Die voranstehend erwähnten Stähle gehören aufgrund ihres erhöhten Chromgehalts von wenigstens 12 Gewichts-% zu der Gruppe der korrosionsbeständigen Stähle. Zusätzlich weisen sie abhängig vom Kohlenstoffgehalt im gehärteten und angelassenen Zustand eine mehr oder weniger hohe Verschleißbeständigkeit auf. Um diese Verschleißbeständigkeit zu erhöhen, ist eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes erforderlich. Die damit einhergehende verstärkte Carbidbildung führt jedoch zu einer Verringerung der Korrosionsbeständigkeit aufgrund von hochchromhaltigen Carbidausscheidungen, welche eine an Chrom verarmte Legierungsmatrix verursachen. Diesem Nachteil kann grundsätzlich durch eine Steigerung der Anteile von Chrom an der Legierung abgeholfen werden. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß sowohl die Walzbarkeit als auch die Schmiedbarkeit der Stähle mit zunehmenden Legierungs- und Carbidgehalten verschlechtert werden. Hohe Carbidgehalte verursachen zudem bei langsamer Erstarrung der gegossenen Blöcke die Entstehung von Carbiden von inhomogener Größe und Verteilung. Durch diese werden die Werkstoffeigenschaften ebenso verschlechtert.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Stahl zu schaffen, der eine weiter verbesserte Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit aufweist. Darüber hinaus soll ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Stahls und ein unter Verwendung dieses Stahls erzeugter Verbundwerkstoff angegeben werden.

Hinsichtlich des Stahls wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß der Stahl durch Sprühkompaktieren hergestellt ist und folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-%):

C: 0,5-2,5%  
 Si:  $\leq$  1,0%  
 Mn:  $\leq$  1,0%  
 P:  $\leq$  0,03%  
 S:  $\leq$  0,03%  
 Cr: 12,0-20,0%  
 Mo: 0,1-2,0%  
 V: 0,1-6,0%  
 Nb: 0,1-3,0%  
 W: 0,1-2,0%  
 N: 0,01-0,5  
 O<sub>2</sub>:  $\leq$  0,005%

gegebenenfalls weitere Legierungsbestandteile und als Rest Eisen und übliche Verunreinigungen.

Ein erfindungsgemäßer Stahl zeichnet sich, anders als schmelzmetallurgisch hergestellte Stähle, durch einen hohen Kohlenstoffgehalt bei gleichzeitig hohem Chromgehalt aus. Dies bewirkt eine hohe Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Verschleißbeständigkeit. Dabei liegen die harten Carbidausscheidungen homogen verteilt vor. Dies führt einerseits dazu, daß aus erfindungsgemäßem Stahl hergestellte Werkstücke eine erhöhte Haltbarkeit auch bei abrasiver Belastung aufweisen. Andererseits ist erfindungsgemäßer Stahl aufgrund der Homogenität seines Gefüges trotz der hohen Legierungs- und Carbidgehalte gut warmverformbar. Diese Eigenschaften machen erfindungsgemäßen Stahl insbesondere zur Herstellung von Werkzeugen geeignet, die neben korrosiver Beanspruchung großen Verschleißbeanspruchungen unterworfen sind. Derartige Verhältnisse sind beispielsweise in der kunststoffverarbeitenden Industrie aufgrund der Füllstoffgehalte moderner Kunststoffe gegeben.

Bei erfindungsgemäßen Stählen mit besonders hervorragenden Eigenschaften beträgt neben den übrigen Legierungsbestandteilen der Gehalt an C: 1,5-2,0 Gew.-%, der Gehalt an Cr: 16,0-18,0 Gew.-%, der Gehalt an Mo: 1,0-1,5 Gew.-%, der Gehalt an V: 0,5-6,0 Gew.-%, der Gehalt an Nb: 0,5-3,0 Gew.-% und der Gehalt an W: 0,1-1,0 Gew.-%. Derart zusammengesetzte Stähle weisen besonders hohe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auf.

Je nach Anwendungsfall kann es zudem günstig sein, wenn erfindungsgemäßer Stahl weitere ausscheidungshärtende Elemente, wie Bor mit einem Gehalt von bis zu 0,05 Gew.-%, Titan mit einem Gehalt von bis zu 0,5 Gew.-% und Zirkon mit einem Gehalt von bis zu 0,5 Gew.-%, enthält. Durch diese zusätzlichen Legierungsbestandteile kann die Härte und damit die Verschleißbeständigkeit weiter gesteigert werden.

Ein erfindungsgemäßer Stahl weist eine optimierte Verschleißbeständigkeit auf, wenn ein der Summe seiner gewichteten Gehalte an sondercarbidgebildenden Elementen Mo, V, Nb, W entsprechender Verschleißfaktor  $S_V$  folgende Bedingung erfüllt:

$$0,79 < S_V < 1,97$$

$$\text{mit: } S_V = (A_{Mo}/15,98) + (A_V/4,24) + (A_{Nb}/7,74) + (A_W/15,32)$$

$A_{Mo}$ : Mo-Gehalt in Gew.-%

$A_V$ : V-Gehalt in Gew.-%

$A_{Nb}$ : Nb-Gehalt in Gew.-%

$A_W$ : W-Gehalt in Gew.-%.

Gleichzeitig kann die Korrosionsbeständigkeit eines erfindungsgemäßen Stahls dadurch optimiert werden, daß ein aus der Summe seiner gewichteten Gehalte an Cr, C und N unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Verschleißfaktors  $S_V$  gebildeter Korrosionsfaktor  $S_K$  folgende Bedingung erfüllt:

$$S_K > 9,9 \text{ Gew.-%}$$

$$\text{mit: } S_K = A_{Cr} - 10,09 (A_C - S_V) + 30 A_N$$

$A_{Cr}$ : Cr-Gehalt in Gew.-%

$A_C$ : C-Gehalt in Gew.-%

$A_N$ : N-Gehalt in Gew.-%.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung enthält ein erfindungsgemäßer Stahl zusätzliche Hartstoffe, wie beispielsweise Titancarbid (TiC), Titanitrid (TiN), Siliziumcarbid (SiC), Niobcarbid (NbC), Chromcarbid (CrC) oder Wolframcarbid (WC) in seiner Matrix, welche im Zuge des Sprühkompaktierens als feste Partikel in den Sprühstrahl injiziert worden sind. Diese Maßnahme bewirkt eine weitere Erhöhung der Verschleißbeständigkeit.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Stahls wird die oben genannte Aufgabe dadurch gelöst, daß der Stahl nach dem Sprühkompaktieren bei Anfangstemperaturen von bis zu 1250°C warmumgeformt wird, daß der warmumgeformte Stahl abgekühlt wird, daß der abgekühlte Stahl auf eine Austenitisierungstemperatur von 1050°C bis 1175°C wiedererwärmt wird, daß der wiedererwärmte Stahl abgeschreckt wird und daß der abgeschreckte Stahl bei Temperaturen von 150°C–600°C angelassen wird. Bei Einhaltung dieser Verfahrensparameter kann eine Härte bis zu 68 HRC selbst dann erzielt werden, wenn im Zuge der weiteren Verarbeitung weitere Umformschritte erforderlich sind. Die Warmumformung kann dabei durch Schmieden oder Walzen erfolgen. Zudem kann es, in Abhängigkeit vom jeweiligen Anwendungsfall, günstig sein, den Stahl vor seiner Warmumformung zu glühen, insbesondere ihn einer Block- oder Diffusionsglühung zu unterziehen.

Schließlich kann ein erfindungsgemäßer Stahl besonders gut zur Erzeugung eines Verbundwerkstoffs genutzt werden, der mindestens eine durch einen ersten Stahl erzeugte erste Schicht und mindestens eine zweite, durch einen erfindungsgemäßen sprühkompaktierten Stahl gebildete zweite Schicht aufweist, wobei der Stahl der ersten Schicht eine andere Zusammensetzung aufweist als der sprühkompaktierte Stahl. Bei einem solchen Verbundwerkstoff können die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Schichten in optimaler Weise miteinander kombiniert werden. So kann der erfindungsgemäße Stahl beispielsweise auf einer zähfesten ersten Schicht eine korrosions- und verschleißbeständige Deckschicht bilden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

In Tabelle 1 sind die chemischen Zusammensetzungen von acht Stählen A–H in Gew.-% angegeben. Zudem sind für jeden der Stähle Verschleißfaktor  $S_V$  und Korrosionsfaktor  $S_K$  in Gew.-% verzeichnet.

Jeder der Stähle A–H ist durch Sprühkompaktieren hergestellt worden. Dabei handelt es sich bei den Stählen A–E um erfindungsgemäße Stähle, wogegen die Stähle F–H nicht der Erfindung entsprechen und lediglich zum Vergleich angeführt sind.

Tabelle 1

Stahl	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	W	N	S <sub>v</sub>	S <sub>K</sub>
A	1,65	0,45	0,35	16,3	1,48	1,86	1,947	0,645	0,157	0,81	12,58
B	1,93	0,33	0,88	18,5	0,98	3,95	0,521	0,123	0,025	1,03	10,25
C	1,68	0,35	0,79	16,1	1,25	3,66	2,645	0,005	0,147	1,25	16,19
D	1,85	0,42	0,52	16,4	1,41	5,23	2,780	0,052	0,087	1,63	16,85
E	1,96	0,47	0,53	17,2	1,48	5,91	2,884	0,001	0,128	1,80	19,41
F	0,41	0,32	0,91	16,1	1,09	0,08	0,003	0,001	0,005	0,09	13,02
G	0,91	0,41	0,65	18,4	1,12	0,5	0,002	0,001	0,023	0,18	11,83
H	1,72	0,56	0,51	17,2	0,22	2,57	0,001	0,001	0,03	0,6	6,85

Diag. 1 zeigt den im Stift-Scheibe-Versuch ermittelten abrasiven Verschleiß  $V_A$  in mg für die Stähle A–H, aufgetragen über den Verschleißfaktor  $S_v$ . Es ist ersichtlich, daß die nicht erfindungsgemäßen Stähle F–H einen deutlich höheren Verschleiß aufweisen als die erfindungsgemäßen Stähle A–E.

In Diag. 2 ist für die Stähle A–H über den Korrosionsfaktor  $S_K$  der in mm/Jahr angegebene Massenverlust  $M_v$  dargestellt, welcher im Bintauchversuch in siedender Essigsäurelösung durch gravimetrische Messungen ermittelt wurde. Der auffallend höhere Massenverlust des nicht erfindungsgemäßen Vergleichsstahls H ist darin begründet, daß bei diesem Stahl der Korrosionsfaktor 6,85% beträgt und damit weit unter der erfindungsgemäß für diesen Faktor angegebenen Untergrenze liegt. Zu bemerken ist zudem, daß die Vergleichsstähle F und G die Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit erfüllen, gleichzeitig aber eine mangelhafte Verschleißbeständigkeit (Diag. 1) besitzen.

#### Patentansprüche

1. Stahl mit hoher Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, welcher durch Sprühkompaktieren hergestellt ist und folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-%):

C: 0,5–2,5%  
 Si:  $\leq 1,0\%$   
 Mn:  $\leq 1,0\%$   
 P:  $\leq 0,03\%$   
 S:  $\leq 0,03\%$   
 Cr: 12,0–20,0%  
 Mo: 0,1–2,0%  
 V: 0,1–6,0%  
 Nb: 0,1–3,0%  
 W: 0,1–2,0%  
 N: 0,01–0,5%  
 O<sub>2</sub>:  $\leq 0,005\%$

gegebenenfalls weitere Legierungsbestandteile und als Rest Eisen und übliche Verunreinigungen.

2. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an C: 1,5–2,0 Gew.-%, der Gehalt an Cr: 16,0–18,0 Gew.-%, der Gehalt an Mo: 1,0–1,5 Gew.-%, der Gehalt an V: 0,5–6,0 Gew.-%, der Gehalt an Nb: 0,5–3,0 Gew.-% und der Gehalt an W: 0,1–1,0 Gew.-% beträgt.

3. Stahl nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 0,05 Gew.-% Bor enthält.

4. Stahl nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 0,5 Gew.-% Titan enthält.

5. Stahl nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 0,5 Gew.-% Zirkon enthält.

6. Stahl nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein der Summe seiner gewichteten Gehalte an Mo, V, Nb, W entsprechende Verschleißfaktor  $S_v$  folgende Bedingung erfüllt:

$$0,79 < S_v < 1,97$$

$$\text{mit: } S_v = (A_{Mo}/15,98) + (A_v/4,24) + (A_{Nb}/7,74) + (A_w/15,32)$$

$A_{Mo}$ : Mo-Gehalt in Gew.-%

$A_v$ : V-Gehalt in Gew.-%

$A_{Nb}$ : Nb-Gehalt in Gew.-%

$A_w$ : W-Gehalt in Gew.-%

7. Stahl nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus seinen gewichteten Gehalten an Cr, C und N unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Verschleißfaktors  $S_v$  gebildeter Korrosionsfaktor  $S_K$  folgende Bedingung erfüllt:

$S_K > 9,9 \text{ Gew.-%}$

mit:  $S_K = A_{Cr} - 10,09 (A_C - S_V) + 30A_N$

$A_{Cr}$ : Cr-Gehalt in Gew.-%

$A_C$ : C-Gehalt in Gew.-%

$A_N$ : N-Gehalt in Gew.-%

8. Stahl nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzliche Hartstoffe in seiner Matrix enthält, welche im Zuge des Sprühkompaktierens als feste Partikel in den Sprühstrahl injiziert worden sind.

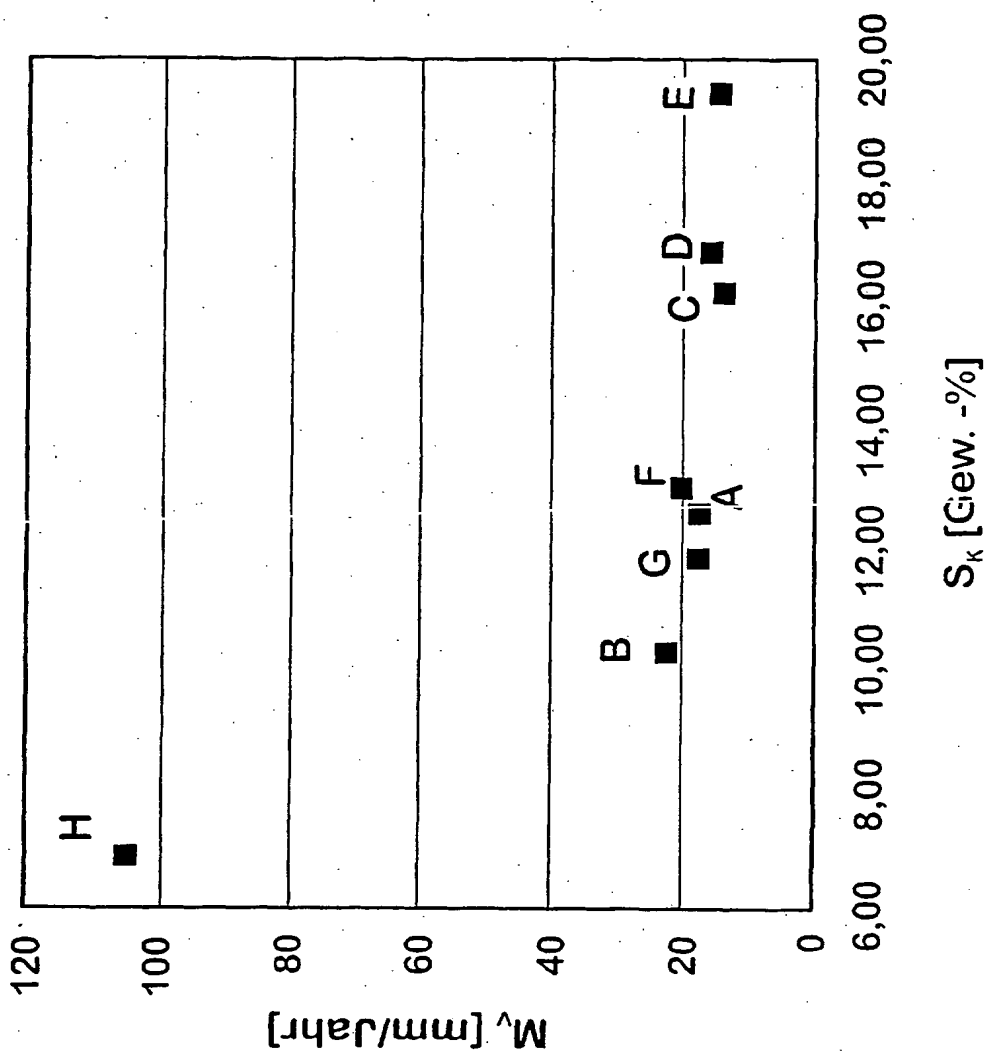
9. Verfahren zur Herstellung eines Stahls nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl nach dem Sprühkompaktieren bei Anfangstemperaturen von bis zu 1250°C warmumgeformt wird, daß der warmumgeformte Stahl abgekühlt wird, daß der abgekühlte Stahl auf eine Austenitisierungstemperatur von 1050°C bis 1175°C wiedererwärmt wird, daß der wiedererwärmte Stahl abgeschreckt wird und daß der abgeschreckte Stahl bei Temperaturen von 150°C–600°C angelassen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl vor seiner Warmumformung gegläht wird.

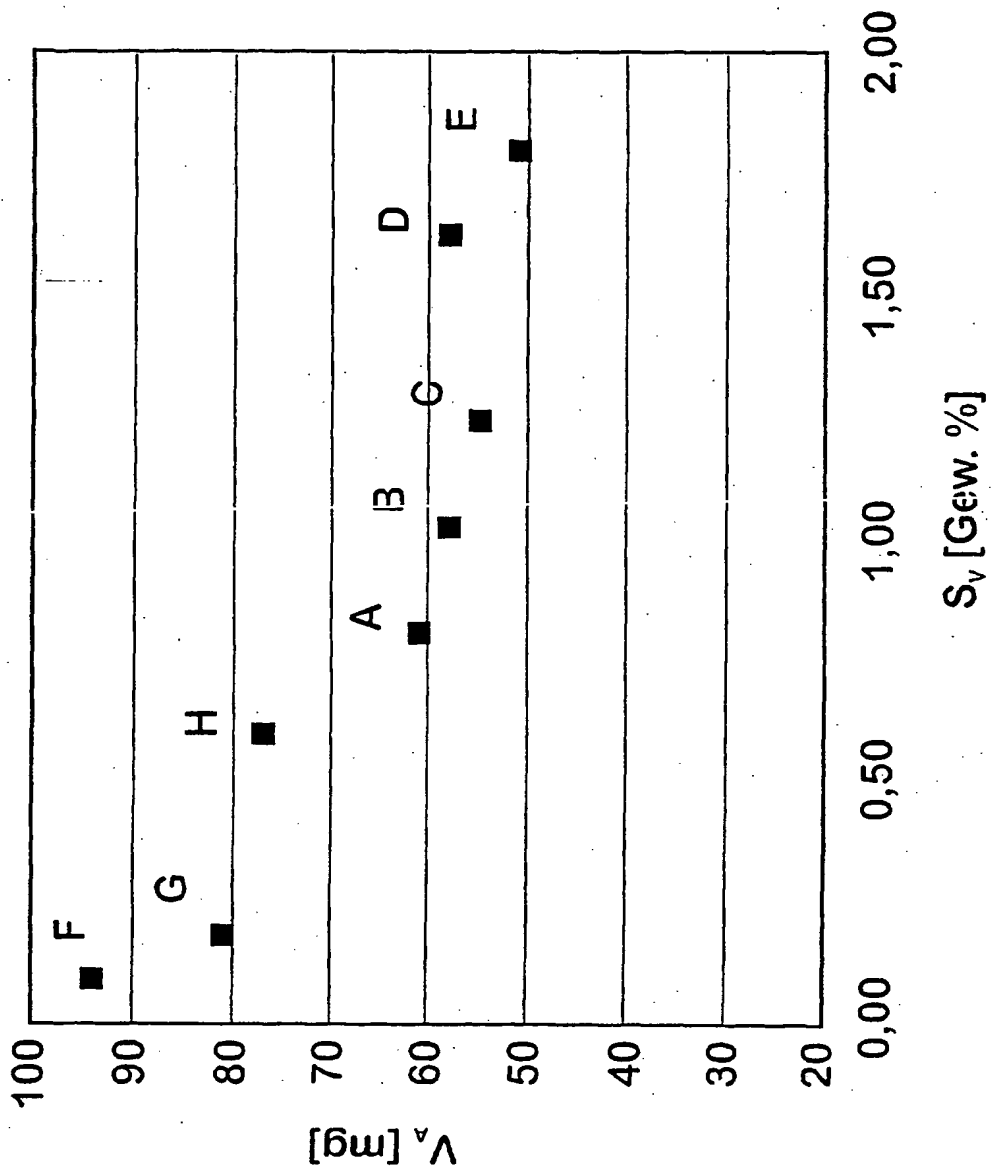
11. Verbundwerkstoff mit mindestens einer durch einen ersten Stahl erzeugten ersten Schicht und mindestens einer zweiten Schicht, die durch einen sprühkompaktierten Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 8 gebildet ist, wobei der Stahl der ersten Schicht eine andere Zusammensetzung aufweist als der sprühkompaktierte Stahl.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Diag. 2



Diag. 1